

ARTICLE PRINCIPAL

D'UNE

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Max GAULTIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : ÉTUDE STRUCTURALE ET THERMIQUE DE SELS DE
THALLIUM (I) DU TYPE $Tl_2 XO_4$ ($X = S, Se, Cr, Mo, W$).

Soutenue le 30 juin 1971 devant la Commission d'examen

MM. AMIEL	<i>Président</i>
PANNETIER	} <i>Examineurs</i>
MADAULE	

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1972





Propriétés thermiques et structurales des séléniate, chromate et molybdate de thallium (I) (*)

par

M. GAULTIER et G. PANNETIER

Laboratoire de Cinétique chimique de l'Université de Paris VI,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., n° 24,
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5^e

RÉSUMÉ. — L'étude des propriétés thermiques et structurales des sels Tl_2SeO_4 , Tl_2CrO_4 , Tl_2MoO_4 a été effectuée.

Hormis le séléniate de thallium, ces sels de thallium ne se décomposent pas avant leur température de fusion, mais ils subissent un ou plusieurs changements d'état solide $\rightleftharpoons$ solide. Pour chacun de ces trois sels, le ou l'un des changements est une transformation polymorphique au cours de laquelle le système cristallin orthorhombique devient hexagonal. L'étude radiocristallographique de ces phases cristallines a été effectuée ainsi que l'étude spectroscopique infrarouge et Raman qui a montré que les trois anions XO_4^- ont une symétrie C_2 dans la forme orthorhombique et que MoO_4^{2-} a la symétrie C_{3v} dans la forme hexagonale. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des changements d'état ont été déterminées.

Thermal and structural properties of thallium (I) selenate, chromate and molybdate

SUMMARY. — The thermal and structural properties of the salts Tl_2SeO_4 , Tl_2CrO_4 and Tl_2MoO_4 are investigated.

The selenate excepted, these salts melt undecomposed. They undergo one or several modifications in the solid state. For each of the three salts the modification, or one of them, is a polymorphic transition from the orthorhombic to the hexagonal system. The crystalline phases are investigated by the means of radiocrystallography, as well as infrared and Raman spectroscopy, which shows that the XO_4^- anions belong to the C_2 symmetry in the orthorhombic form, and MoO_4^{2-} to the C_{3v} symmetry in the hexagonal form. The thermodynamical data of the physical state changes are determined.

(*) Article principal de la thèse de doctorat ès-Sciences physiques soutenue à l'Université de Paris VI, le 30 juin 1971 (n° d'enregistrement au CNRS, A. O. 5878).

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude des composés du thallium (I) du type Tl_2XO_4 ([1], [2], [3]). Les informations sur les propriétés physicochimiques de ces sels sont très rares, sinon inexistantes.

La préparation du séléniate de thallium Tl_2SeO_4 est connue ([4] à [7]), selon Retgers [8] il serait isomorphe du sulfate de thallium; il serait stable jusqu'à 400°C, température au-dessus de laquelle il se décomposerait pour donner du sélénite Tl_2SeO_3 [9]. Une étude structurale de Tl_2SeO_4 indique les valeurs des paramètres de la maille élémentaire orthorhombique et signale l'existence d'une transformation polymorphique par analogie avec le sulfate de thallium (I) Tl_2SO_4 [10].

Les connaissances les plus récentes sur le chromate de thallium (I) Tl_2CrO_4 sont dues à N. I. Bashilova [11] qui affirme l'existence de deux transitions polymorphiques et précise sa température de fusion à 633°C. Une étude cristallographique sur poudre indique qu'il cristallise dans le système orthorhombique [12]. N. I. Bashilova [11], en prouvant l'existence d'une solution solide continue dans le système Tl_2CrO_4 - Tl_2SO_4 - H_2O , détruit l'affirmation de Retgers [8] selon laquelle Tl_2CrO_4 ne serait ni isotype ni isomorphe de Tl_2SO_4 . Aucune des propriétés physicochimiques du molybdate de thallium (I) Tl_2MoO_4 n'a encore été étudiée, seuls Saxena et Mittal [13] publièrent, en 1964, une étude ampérométrique sur la formation et la composition des polymolybdates de thallium.

I. Origine et synthèse des produits

Le séléniate de thallium Tl_2SeO_4 est un produit commercial dont la pureté atteint 99,95 %.

Le chromate de thallium Tl_2CrO_4 utilisé dans cette étude fut indifféremment un produit commercial ou un produit préparé comme suit :

Tl_2CrO_4 précipite d'une solution ammoniacale N/1000 dans laquelle on a versé une solution de carbonate de thallium et un excès de chromate de potassium. Le précipité obtenu est lavé avec une solution d'éthanol jusqu'à ce que le liquide de lavage soit exempt de chromate, puis séché sous air à 150°C.

D'une solution ammoniacale de nitrate de thallium (pH 8,5) à laquelle on ajoute une solution de chromate de potassium précipite le chromate de thallium. Le produit est lavé et séché comme pour la méthode précédente.

De toutes les communications traitant de la préparation de ce chromate [11] aucune ne fait mention de l'existence de cristaux. Nous avons réussi à préparer des monocristaux de Tl_2CrO_4 en dissolvant le précipité obtenu par les méthodes précédentes dans une solution potassique

ou ammoniacale (N ou N/10) à 60°C. On porte cette solution dans un thermostat dont la température décroît linéairement de 8°C par jour jusqu'à la température ambiante. On obtient de petites baguettes jaunes, parfaitement transparentes, comparables, couleur exceptée, à celles obtenues lors de la préparation de monocristaux de sulfate ou de séléniate de thallium.

Pour préparer le molybdate de thallium (I) Tl_2MoO_4 , nous avons choisi deux voies : voie humide et voie sèche.

1. SYNTHÈSE PAR VOIE HUMIDE

On verse une solution d'acétate de thallium TlCH_3CO_2 dans une solution de molybdate de sodium Na_2MoO_4 et le molybdate de thallium Tl_2MoO_4 se forme par double décomposition et précipite rapidement. Cette préparation est suivie par pH-métrie afin que le pH de la solution ne tombe pas au-dessous de 7,5. Nous avons ainsi déterminé la solubilité du molybdate de thallium dans des solutions aqueuses M/10 et M/100 de molybdate de sodium : 0,418 et 0,753 g/l respectivement.

2. SYNTHÈSE PAR VOIE SÈCHE

La première étape consiste à réduire, sous hydrogène, de l'oxyde de thallium trivalent Tl_2O_3 en oxyde de thallium monovalent Tl_2O à 180°C. Puis on mélange intimement cet oxyde Tl_2O à de l'oxyde MoO_3 dans une atmosphère d'azote; ce mélange est ensuite porté à 650°C dans une atmosphère d'azote pendant 2 h et refroidi jusqu'à température ambiante en 24 h.

3. PRÉPARATION DE MONOCRISTAUX

La préparation par voie sèche ne permet pas d'obtenir de monocristaux entre la température de préparation et la température ambiante, il existe une transformation solide $\rightleftharpoons$ solide non paramorphique (cf. II). Nous avons dû les préparer par refroidissement de 60 à 20°C ou de 35 à 20°C, de solutions ammoniacales (pH 9-10) dans une atmosphère d'azote pour éviter l'action du gaz carbonique. Dans chacun des deux cas, on obtient de très petits cristaux incolores ne présentant pas de direction de croissance préférentielle.

II. Étude du comportement thermique. Grandeurs thermodynamiques

1. Cette étude a été faite en utilisant parallèlement les techniques d'analyse thermogravimétrique (A. T. G.) et d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) et de microscopie optique. Pour déterminer les

valeurs des grandeurs thermodynamiques des différents phénomènes repérés, nous avons utilisé :

- a. un microcalorimètre « Calvet » utilisé en enthalpimètre différentiel;
- b. un microanalyseur thermique différentiel « type B. D. L. ».

Avec le premier matériel, la substance à étudier et la substance étalon sont placées dans des ampoules scellées sous vide.

Avec le second matériel, nous avons utilisé les mêmes substances étalons en plus petite quantité et une vitesse de chauffage (150 à 300°C) beaucoup plus rapide que celle du microcalorimètre (3 à 5°C). Des courbes de dérive du microanalyseur sont tout d'abord réalisées avec les nacelles vides qui contiendront les substances étalons et à étudier dans les mêmes conditions de chauffage et d'enregistrement. Les masses de produit sont de l'ordre de 6 à 7 mg. La substance étalon et la substance à étudier sont intimement mélangées à de l'alumine de telle sorte que les nacelles contiennent des poids et des volumes sensiblement égaux. Les surfaces des pics traduisant les divers phénomènes sur les graphiques d'enregistrement ont été mesurées au planimètre.

2. SÉLÉNIATE DE THALLIUM : Tl_2SeO_4

1° Par A. T. D., les courbes, obtenues au cours de plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement entre 20 et 500°C, montrent qu'il existe un pic dont le maximum se situe à 388°C au chauffage et à 385°C au refroidissement. Les courbes d'A. T. G. ne permettent pas de déceler de perte de poids jusqu'à cette température, et l'examen des diagrammes de diffraction X du produit porté à 500°C, puis trempé n'indique la présence d'aucun produit autre que Tl_2SeO_4 . Il s'agit donc d'un phénomène réversible, endothermique au chauffage, c'est-à-dire d'un changement d'état du type solide $\rightleftharpoons$ solide.

Un examen plus approfondi des diagrammes d'A. T. D. montre que la courbe présente deux accidents qui se traduisent par des changements de pente à 155 et 250°C. Ces deux nouveaux phénomènes, de très faible intensité, semblables à ceux que nous avons déjà repérés sur Tl_2SO_4 et K_2SO_4 ([1], [2]) sont sans doute des transitions du second ordre (fig. 1).

2° Un début de perte de poids est repérable à 586°C. Examiné au microscope optique muni d'une platine chauffante, Tl_2SeO_4 ne montre aucun changement d'aspect avant 570°C, température à partir de laquelle il commence à prendre une teinte grisâtre et un aspect spongieux. On relève sur les courbes d'A. T. D. la présence d'un pic double dont un sommet se situe à 627°C et le second à 635°C. A partir de 635°C, l'A. T. G. indique une perte de poids très importante qui devient totale

si l'on chauffe sous air au-delà de 800°C. Au microscope optique, on observe qu'à 627°C, le produit prend un aspect liquide et devient rapidement noir entre 634 et 640°C. Signalons qu'un échantillon porté à 600°C dans l'analyseur thermique différentiel, refroidi rapidement, soumis à un nouveau chauffage fournit une courbe identique, seule la surface du pic à 388°C est plus faible, ce qui confirme la perte de poids dès

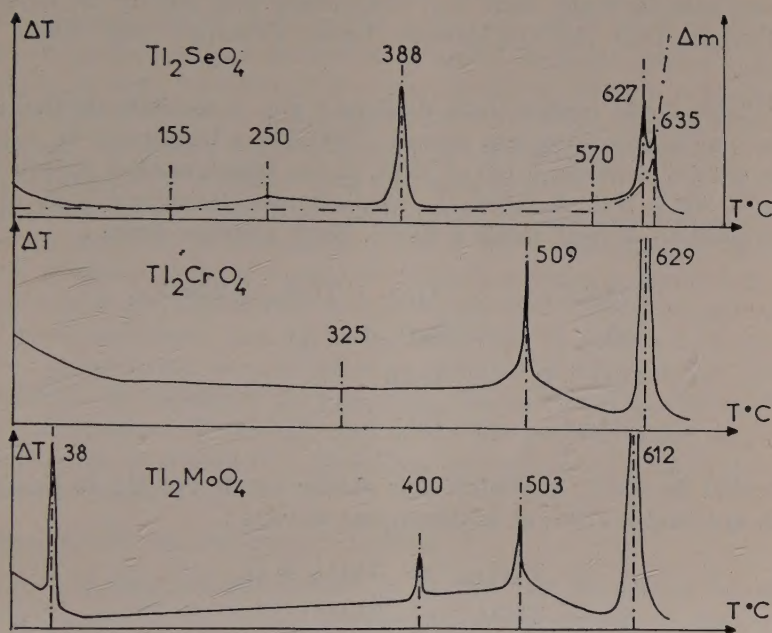
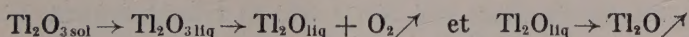


Fig. 1. — Courbes d'A. T. D. et d'A. T. G.

570°C. Examiné par diffraction X, le produit noir obtenu à 640°C est un mélange d'oxyde de thallium (III) Tl_2O_3 et de séléniate de thallium Tl_2SeO_4 .

3° Les courbes d'A. T. D. montrent au-delà de 650°C un large pic de 750 à 820°C, qui correspond à celui que laisse apparaître le diagramme d'A. T. D. de Tl_2O_3 , c'est-à-dire sa fusion et sa décomposition

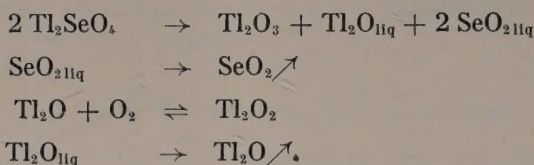


Au-delà de 820°C, la perte de poids est totale, en effet, l'oxyde de thallium (I) Tl_2O ([14] à [18]) est particulièrement volatil au-delà de son point de fusion à 300°C.

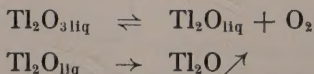
La fusion de Tl_2O_3 n'a pu être observée sous le microscope parce qu'au voisinage de 700°C cet oxyde a une tension de vapeur très élevée, ce qui provoquait le dépôt de Tl_2O_3 sur les parois froides et gênait l'observation.

Les mêmes manipulations menées sous azote ou hélium indiquent une perte de poids plus rapide dès 630°C et le pic étendu de 750 à 820°C devient plus faible; en effet, l'équilibre $\text{Tl}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_2$ se trouve déplacé vers la droite dans une atmosphère trop pauvre en oxygène et l'oxyde Tl_2O plus rapidement formé s'échappe sous forme de vapeur.

4° Cette étude permet donc d'affirmer que le séléniate de thallium Tl_2SeO_4 ne se décompose pas jusqu'à 570°C . Deux transitions du second ordre ont été observées à 155 et 250°C et une transformation du premier ordre à $388 \pm 3^\circ\text{C}$. A 627°C , le séléniate non décomposé fond et la décomposition devient totale à 635°C . Nous pouvons écrire :



Au-delà de 640°C , le produit noir obtenu est de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 qui fond à 770°C et se décompose suivant :



3. CHROMATE DE THALLIUM : Tl_2CrO_4

1° L'analyse thermogravimétrique, sous air ou gaz inerte donne des courbes qui ne traduisent pas de perte de poids avant 740°C , résultat en accord avec celui donné par Duval [19] qui conclut à une décomposition par perte d'oxygène et volatilisation de Tl_2O .

2° L'analyse thermique différentielle permet de repérer deux phénomènes réversibles et endothermiques lorsque la température croît (*fig. 1*). Le premier phénomène se traduit par un pic dont le maximum se situe à $509 \pm 3^\circ\text{C}$ au chauffage et à $508 \pm 3^\circ\text{C}$ au refroidissement. L'examen des monocristaux de Tl_2CrO_4 au microscope optique muni d'une platine chauffante montre que ceux-ci ne subissent aucune cassure et demeurent transparents. Ces caractères nous permettent de penser qu'il s'agit d'une transformation polymorphique de type paramorphique. Le second

phénomène se traduit par un pic dont le maximum se situe à $629 \pm 5^\circ\text{C}$ lorsque Ti_2CrO_4 est chauffé et à $619 \pm 5^\circ\text{C}$ au refroidissement. L'examen microscopique permet de conclure à la fusion du chromate de thallium. Nous retrouvons donc deux phénomènes signalés à 630 et 520°C par N. I. Bashilova.

3° Le troisième phénomène à 330°C , décrit par ce dernier comme étant faiblement énergétique et affecté à une transformation polymorphique, ne se retrouve pas au premier examen des courbes d'A. T. D. Seul, l'examen détaillé de la courbe permet de voir à 325°C un changement de pente, les deux parties de la courbe de pente différente étant liées par un léger mamelon. Par contre, lorsqu'on élève la température jusqu'à $650\text{--}700^\circ\text{C}$ et que le chromate y demeure pendant 2 à 3 h, au refroidissement, on observe à 325°C un petit pic exothermique qui réapparaît au chauffage. Afin d'obtenir plus de renseignements sur ce phénomène nous avons utilisé le four haute température équipant un diffractomètre avec du chromate préalablement porté à 680°C pendant 5 h et nous avons enregistré la zone d'angle de diffraction comprise entre 8 et 20° angulaires; la plus significative de la forme stable à température ambiante, par palier isotherme. Les figures de diffraction X obtenues autour de 325°C ne montrent aucune différence notable si ce n'est une légère diminution de l'intensité de l'ensemble des raies qui s'indiquent dans le même système. Il ne s'agit donc pas d'une transformation polymorphique comme le pensait N. I. Bashilova, mais sans doute d'une transition du second ordre.

4. MOLYBDATE DE THALLIUM : Ti_2MoO_4

L'analyse thermogravimétrique ne permet pas de déceler de perte de poids avant 650°C . A cette température et sous courant de gaz inerte, Ti_2O et MoO_3 sont volatils, ce qui explique une perte de poids progressive.

L'analyse thermique différentielle fournit des diagrammes qui montrent l'existence de quatre phénomènes, qui, à la lumière des résultats d'analyse thermogravimétrique, de leur caractère de réversibilité et d'endothermicité (lorsque la température croît) doivent être des changements d'état. De ces phénomènes, le plus intense, qui donne un pic dont le maximum se situe à 612°C au chauffage et à 605°C au refroidissement, correspond à la fusion, vérifiée visuellement au microscope optique. Les trois autres phénomènes correspondent à des changements d'état solide $\rightleftharpoons$ solide. Ils se produisent à 38 , 400 et 503°C , l'examen optique ne montre rien de particulier que ce soit sur poudre ou monocristaux pour ces deux transformations à 38 et à 503°C , par contre à 400°C les monocristaux éclatent et la transformation du premier ordre qui a lieu à cette température n'est pas paramorphique; ce caractère nous a d'ailleurs empêchés de vérifier par diffraction X s'il s'agissait bien de transformations polymorphiques.

5. Nous avons regroupé dans le tableau I l'ensemble des résultats recueillis par analyse thermique différentielle pour les trois sels de thallium (I) étudiés :

TABLEAU I

Sel.....	Tl_2SeO_4	Tl_2CrO_4	Tl_2MoO_4
Fusion ($^{\circ}C$).....	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \\ 388 \\ 627 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \\ 509 \\ 629 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38 \\ 400 \\ 503 \\ 612 \end{array} \right.$
Transitions du second ordre ($^{\circ}C$)...	$\left\{ \begin{array}{l} 155 \\ 250 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 325 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right.$

6. VALEURS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE CHANGEMENTS D'ÉTAT

Aucune des valeurs des enthalpies de fusion ou de changement d'état solide $\rightleftharpoons$ solide n'était connue. Seules les transformations donnant un pic aisément réperable ont été étudiées et les résultats montrent qu'elles peuvent toutes être classées dans les transitions du premier ordre.

Les substances étalons utilisées pour l'étude de ces grandeurs sont les suivantes :

		$^{\circ}C$
$TlNO_3$ [20]	pour Tl_2SeO_4	388
$AgCl$ [20]	» Tl_2CrO_4	509
	» Tl_2MoO_4	400 et 503
SiO_2 [20]	» Tl_2CrO_4	629
	» Tl_2MoO_4	612
Phénol [20]	» Tl_2MoO_4	38

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. On constatera que la transformation non paramorphique du molybdate de thallium (I) Tl_2MoO_4 (à $400^{\circ}C$) est celle qui possède la plus faible énergie.

TABLEAU II

		Enthalpie (cal/mole)	Entropie (cal/mole $^{\circ}$)
Tl_2SeO_4	388 $^{\circ}C$	550	0,83
Tl_2CrO_4	$\left\{ \begin{array}{l} 509 \\ 629 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 860 \\ 5\ 160 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,10 \\ 5,72 \end{array} \right.$
Tl_2MoO_4	$\left\{ \begin{array}{l} 38 \\ 400 \\ 503 \\ 612 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \\ 205 \\ 300 \\ 6\ 000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,31 \\ 0,36 \\ 0,38 \\ 6,77 \end{array} \right.$

III. Étude cristallographique

Les sels étudiés nous ayant montré l'existence de transformations à l'état solide, réversibles et endothermiques au chauffage, nous avons cherché à connaître la nature cristalline de ces sels avant et après ces transformations. A température ambiante, les produits ont été étudiés sur monocristal et sur poudre et à haute température sur poudre uniquement dans un four adaptable sur le goniomètre d'un diffractomètre.

1. FORMES STABLES A TEMPÉRATURE AMBIANTE

Les méthodes de préparation des monocristaux de Tl_2CrO_4 et de Tl_2MoO_4 ont été décrites plus haut. Ceux de Tl_2SeO_4 ont été préparés par recristallisations successives en milieu aqueux. Les cristaux ainsi obtenus sont des aiguilles transparentes assimilables à des cylindres.

La méthode du cristal tournant et la technique de Weissenberg ont été utilisées pour l'étude sur monocristal. Le dépouillement des diagrammes de diffraction permet d'affirmer que Tl_2SeO_4 , Tl_2CrO_4 , Tl_2MoO_4 dans leur forme stable à 20°C appartiennent au système orthorhombique. L'étude des conditions d'extinction conduit aux mêmes résultats que pour la forme stable à 20°C de Tl_2SO_4 [3] : deux groupes spatiaux D_{2h}^{16} et C_{2v}^9 obéissent à ces conditions. Les valeurs des paramètres obtenues par l'exploitation des films Weissenberg et de cristal tournant ont été utilisées pour indexer les diagrammes de poudre réalisés à l'aide d'un diffractomètre ($\text{CuK}\alpha$) et sur grande chambre Seeman-Bohlin ($\text{FeK}\alpha$). L'indexation obtenue obéit aux lois d'extinction fournies par l'étude sur monocristal.

Les valeurs des paramètres affinées par la méthode des moindres carrés, du volume de la maille élémentaire, du nombre de groupements formulaires et de la densité calculée sont les suivantes :

	Tl_2SeO_4	Tl_2CrO_4	Tl_2MoO_4
<i>a</i>	$7,935 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$7,905 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$7,919 \pm 0,005 \text{ \AA}$
<i>b</i>	$10,944 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$10,734 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$11,026 \pm 0,007 \text{ \AA}$
<i>c</i>	$6,089 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$5,909 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$6,179 \pm 0,005 \text{ \AA}$
<i>V</i>	$528,7 \text{ \AA}^3$	$501,4 \text{ \AA}^3$	$539,6 \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> _{exp}	6,875 [9]	6,91 [11]	6,92
<i>d</i> _{calc}	6,929	6,95	6,99

La comparaison :

a. des clichés Weissenberg des produits ci-dessus et du sulfate de thallium;

b. de leurs diffractogrammes,

montre que taches et raies de diffraction sont d'intensité tout à fait comparable et, en conséquence, comme pour Ti_2SO_4 , nous conserverons le groupe de recouvrement D_{2h}^{10} , *P nam*. L'existence de solution solide continue dans les systèmes Ti_2SeO_4 - Ti_2SO_4 et Ti_2SO_4 - Ti_2CrO_4 - H_2O [11] est un argument supplémentaire de ce choix.

Les formes stables à température ambiante des séléniate, chromate et molybdate de thallium (I) présentent donc des caractères structuraux identiques à ceux de la forme β du sulfate de thallium (I) Ti_2SO_4 .

Les résultats des diagrammes de diffraction sur poudre de Ti_2SeO_4 , Ti_2CrO_4 et Ti_2MoO_4 , formes orthorhombiques sont rassemblés dans les tableaux III, IV, V respectivement.

2. FORMES STABLES AU-DELA DE LA PREMIÈRE TRANSFORMATION

Les évolutions thermiques de Ti_2SeO_4 et Ti_2CrO_4 ont été suivies en enregistrant à intervalles de température réguliers la figure de diffraction entre 5 et 20° angulaires. On ne note aucune transformation des diagrammes avec 388°C pour Ti_2SeO_4 et 509°C pour Ti_2CrO_4 , températures auxquelles l'A. T. D. nous signale l'existence d'un phénomène réversible, endothermique au chauffage comme à 38°C pour Ti_2MoO_4 .

Au moyen du matériel déjà décrit lors de l'étude de la forme α de Ti_2SO_4 [1], nous avons réalisé l'étude radiocristallographique sur poudre de Ti_2SeO_4 à 400°C, de Ti_2CrO_4 à 530°C et de Ti_2MoO_4 à 50°C.

Les diagrammes ont été indexés à l'aide des abaques de Bunn du système hexagonal. On trouvera dans les tableaux VI, VII, VIII, l'ensemble des résultats extraits de ces diagrammes. Les valeurs des paramètres affinées par la méthode des moindres carrés, volume de la maille élémentaire, densité et nombre de groupements formulaires par maille élémentaire sont les suivantes :

	Ti_2SeO_4	Ti_2CrO_4	Ti_2MoO_4
a.....	$6,288 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$6,209 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$6,257 \pm 0,003 \text{ \AA}$
c.....	$8,195 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$8,128 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$8,085 \pm 0,004 \text{ \AA}$
V.....	$280,7 \text{ \AA}^3$	$271,4 \text{ \AA}^3$	$274,2 \text{ \AA}^3$
$d_{\text{calc}} \dots$	6,52	6,42	6,88
Z.....	2	2	2

De l'indexation des diffractogrammes on ne peut déduire aucune condition d'extinction. La parfaite similitude des diagrammes de diffrac-

TABLEAU III

Diagramme de poudre de Tl_2SeO_4 (20°C)

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0 2 0...	5,466	5,472	2	4 3 0...	1,7433	1,7429	23
0 1 1...	5,323	5,321	3	1 5 2...	1,7353	1,7343	8
1 2 0...	4,511	4,505	6	2 2 3...	1,7142	1,7159	2
1 1 1...	4,431	4,419	4	1 6 1...	1,7071	1,7064	5
2 1 0...	3,729	3,730	10	4 3 1...	1,6754	1,6756	3
1 2 1...	3,624	3,621	12	2 6 0...	1,6586	1,6573	3
1 3 0...	3,321	3,310	21	4 1 2...	1,6428	1,6433	3
2 0 1...		3,324		2 5 2...	1,6215	1,6220	1
2 2 0...	3,213	3,212	100	4 4 0...	1,6059	1,6061	6
2 1 1...	3,183	3,180	65	2 6 1...	1,6003	1,5991	7
0 3 1...	3,131	3,129	63	4 2 2...	1,5912	1,5904	4
0 0 2...	3,045	3,044	55	0 6 2...	1,5656	1,5647	7
2 2 1...	2,841	2,841	7	1 6 2...	1,5367	1,5352	4
1 1 2...	2,744	2,751	1	1 7 0...		1,5340	
0 4 0...	2,736	2,736	2	0 0 4...	1,5207	1,5223	12
2 3 0...	2,686	2,685	30	5 1 1...		1,5209	
1 4 0...	2,588	2,586	15	0 7 1...	1,5135	1,5143	11
3 1 0...	2,573	2,571	24	4 3 2...		1,5226	
1 2 2...	2,524	2,522	11	5 2 1...	1,4783	1,4787	4
2 0 2...	2,415	2,415	8	3 3 3...	1,4724	1,4732	6
1 4 1...	2,382	2,382	5	2 6 2...	1,4563	1,4556	5
3 2 0...	2,380	2,380	5	3 6 1...		1,4579	
2 1 2...	2,359	2,358	4	5 3 0...	1,4288	1,4554	2
3 1 1...	2,359	2,358	4	4 5 1...		1,4289	
2 4 0...	2,2520	2,2525	33	4 4 2...	1,4203	1,4206	3
2 2 2...	2,2097	2,2098	29	2 0 4...		1,4213	
3 3 0...	2,1415	2,1415	15	4 1 3...	1,4070	1,4070	2
2 4 1...	2,1157	2,1126	10	2 5 3...	1,3929	1,3935	2
1 5 0...	2,1110	2,1101	25	3 4 3...	1,3886	1,3878	4
2 3 2...	2,0153	2,0140	11	4 2 3...	1,3742	1,3733	6
0 1 3...	1,9934	1,9957	4	5 4 0...		1,3729	
1 5 1...		1,9937		1 7 2...	1,3703	1,3699	7
4 0 0...	1,9868	1,9839	9	5 2 2...	1,3630	1,3630	2
3 1 2...	1,9638	1,9644	8	3 7 0...	1,3465	1,3459	5
2 1 0...	1,9530	1,9521	3	5 4 1...	1,3395	1,3392	3
4 5 0...	1,9163	1,9166	6	6 0 0...	1,3231	1,3226	9
4 0 1...	1,8870	1,8863	9	4 3 3...		1,3223	
4 2 0...	1,8645	1,8651	14	4 5 2...	1,3164	1,3237	5
4 1 1...	1,8581	1,8589	16	1 8 1...		1,3163	
1 2 3...	1,8510	1,8506	7	1 4 4...	1,3126	1,3119	8
0 6 0...	1,8239	1,8241	38	2 7 2...		1,3125	
3 4 1...	1,8171	1,8153	27	5 3 2...	1,2858	1,3130	9
2 4 2...	1,8103	1,8089	12	6 1 0...		1,3130	
2 1 3...	1,7819	1,7829	14	5 5 0...	1,2856	1,2849	9
4 2 1...		1,7833		6 2 0...		1,2856	
0 3 3...	1,7736	1,7737	21				

tion X de ces formes avec ceux des formes α de Tl_2SO_4 et K_2SO_4 [1], l'analogie de leurs comportements thermiques nous conduit à choisir pour groupe d'espace le groupe : D_{3d}^3 , $P \bar{3} m 1$ [1].

TABLEAU IV

Diagramme de poudre de Ti_2CrO_4 (20°C)

h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0	2	0...	5,367	5,367	2	2	5	2...	1,5897	1,5900	7
0	1	1...	5,186	5,176	5	2	6	1...	1,5705	1,5612	22
1	2	0...	4,444	4,440	12	4	2	2...			
1	1	1...	4,332	4,330	18	4	4	1...	1,5363	1,5366	6
2	1	0...	3,712	3,709	19	0	6	2...	1,5294	1,5303	11
1	2	1...	3,547	3,549	45	5	2	0...	1,5158	1,5166	13
2	0	1...	3,285	3,285	28	5	1	1...	1,5118	1,5121	16
1	3	0...	3,259	3,259	29	1	6	2...	1,5029	1,5024	8
2	2	0...	3,183	3,182	90	4	3	2...	1,4925	1,4929	21
2	1	1...	3,144	3,141	100	0	7	1...	1,4834	1,4834	9
0	3	1...	3,060	3,060	90	0	0	4...	1,4834	1,4843	9
0	0	2...	2,955	2,954	62	5	2	1...	1,4685	1,4690	13
2	2	1...	2,803	2,802	22	1	7	1...	1,4580	1,4588	3
0	4	0...	2,680	2,683	8	4	5	0...	1,4535	1,4540	5
1	1	2...		2,680		5	3	0...	1,4458	1,4461	5
2	3	0...	2,652	2,652	31	3	6	1...	1,4355	1,4351	14
3	1	0...	2,560	2,559	62	2	6	2...	1,4265	1,4271	12
1	4	0...	2,542	2,541	23	4	4	2...	1,4007	1,4010	6
1	2	2...	2,459	2,459	23	4	0	3...	1,3951	1,3951	10
3	1	1...	2,345	2,348	11	2	0	4...	1,3835	1,3838	11
1	4	1...	2,332	2,334	22	4	1	3...			
2	1	2...	2,310	2,311	21	2	1	4...	1,3721	1,3724	4
2	4	0...	2,2201	2,2202	27	3	4	3...	1,3595	1,3600	19
1	3	2...	2,1892	2,1891	24	5	2	2...	1,3489	1,3492	12
2	2	2...	2,1656	2,1654	60	1	3	4...	1,3472	1,3465	10
3	3	0...	2,1223	2,1218	26	2	2	4...	1,3402	1,3400	16
2	4	1...	2,0795	2,0784	18	5	4	1...	1,3270	1,3274	7
1	5	0...	2,0705	2,0718	41	3	7	0...	1,3248	1,3254	15
0	5	1...	2,0170	2,0178	6	6	0	0...	1,3175	1,3175	12
4	0	0...	1,9745	1,9753	32	1	6	3...	1,0357	1,3061	10
2	3	2...		1,9739		4	3	3...	1,2992	1,2998	10
1	5	1...	1,9544	1,9551	11	5	3	2...			
3	1	2...	1,9344	1,9344	32	3	7	1...	1,2934	1,2932	12
1	4	2...	1,9278	1,9266	16	2	3	4...	1,2900	1,2906	13
1	1	3...	1,8826	1,8827	15	6	0	1...	1,2852	1,2860	4
4	0	1...	1,8746	1,8743	28	3	1	4...	1,2796	1,2794	5
4	2	0...	1,8538	1,8546	19	6	2	0...	1,2772	1,2795	6
3	2	2...	1,8454	1,8465	34	6	1	1...			
4	1	1...		1,8463		1	4	4...			
3	4	1...	1,7914	1,7917	75	5	5	0...	1,2725	1,2730	13
2	4	2...	1,7742	1,7749	6	2	6	3...	1,2553	1,2557	4
4	2	1...	1,7695	1,7691	15	6	2	1...	1,2511	1,2505	4
2	0	3...	1,7634	1,7629	11	5	5	1...	1,2438	1,2445	10
2	1	3...	1,7396	1,7396	26	5	5	1...	1,2438	1,2445	10
4	3	0...	1,7293	1,7299	34	5	4	2...	1,2370	1,2370	3
0	3	3...	1,7250	1,7255	39	2	4	4...	1,2299	1,2299	5
1	5	2...	1,6954	1,6963	25	5	1	3...	1,2248	1,2249	4
1	6	1...	1,6726	1,6735	21	0	8	2...	1,2213	1,2217	9
4	3	1...	1,6592	1,6603	11	3	7	2...	1,2091	1,2093	23
4	0	2...	1,6427	1,6423	10	1	5	4...	1,2033	1,2028	15
2	6	0...	1,6289	1,6298	9	6	0	2...			
4	1	2...	1,6247	1,6338	8						

TABLEAU V

Diagramme de poudre de Tl_2MoO_4 (20°C)

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0 2 0...	5,508	5,513	3	2 1 3...	1,8025	1,8012	4
1 2 0...	4,524	4,525	6	4 2 1...	1,7835	1,7840	15
1 1 1...	4,457	4,456	7	3 3 2...	1,7608	1,7615	12
2 0 0...	3,957	3,959	4	1 3 3...	1,7542	{ 1,7524 } { 1,7506 }	8
2 2 0...	3,220	3,316	100	1 5 2...			
2 1 1...	3,193	3,191	55	3 5 0...	1,6925	1,6924	3
0 3 1...	3,162	3,159	50	2 6 0...	1,6680	{ 1,6670 } { 1,6670 }	11
0 0 2...	3,086	3,089	72	4 0 2...			
2 2 1...	2,856	2,853	4	3 4 2...	1,6265	1,6266	11
2 3 0...	2,682	2,683	25	3 1 3...	1,6067	1,6067	2
1 4 0...	2,599	2,603	5	0 6 2...	1,5806	1,5795	10
3 1 0...	2,567	2,567	5	0 0 4...	1,5439	{ 1,5449 } { 1,5449 }	10
1 4 1...	2,403	2,402	4	1 7 0...			
3 1 1...	2,368	2,370	2	5 3 0...	1,4540	1,4546	12
1 3 2...	2,267	2,266	45	4 5 1...	1,4334	1,4331	15
2 2 2...	{ 2,225 } { 2,221 }	{ 2,228 } { 2,221 }	50	4 1 3...	1,4157	{ 1,4156 } { 1,4159 }	7
3 2 1...				5 3 1...			
0 4 2...	2,0555	2,0570	2	1 3 4...	1,4011	1,4018	5
2 3 2...	{ 2,0313 } { 2,0230 }	{ 2,0305 } { 2,0230 }	5	1 7 2...	1,3824	{ 1,3818 } { 1,3819 }	5
0 1 3...				4 2 3...			
3 3 1...	{ 2,0244 } { 2,0249 }	{ 2,0256 } { 2,0249 }	8	4 6 0...	1,3460	{ 1,3469 } { 1,3477 }	2
0 1 3...				0 4 4...			
1 5 1...	2,0087	2,0091	29	2 3 4...	1,3406	{ 1,3402 } { 1,3406 }	29
3 2 2...	{ 1,8849 } { 1,8855 }	{ 1,8860 } { 1,8855 }	24	5 4 1...			
4 0 1...				2 8 0...	1,3020	1,3017	4
1 2 3...	1,8754	1,8748	48	2 6 3...	1,2965	{ 1,2958 } { 1,2960 }	6
4 1 1...	1,8582	1,8585	17	3 2 4...			
2 0 3...	{ 1,8264 } { 1,8254 }	{ 1,8274 } { 1,8254 }	25				
2 4 2...							

3. Cette étude radiocristallographique nous a permis de préciser la nature cristalline des séléniate, chromate et molybdate de thallium (I) et de montrer que les phénomènes signalés par l'A. T. D. sont des transformations polymorphiques au cours desquelles le système cristallin orthorhombique (D_{2h}^{16} , $Pnam$) devient hexagonal (D_{3d}^{14} , $P\bar{3}m1$). L'isotypie de ces sels avec les sulfates de thallium (I) et des métaux alcalins (K, Rb, Cs) est donc complète.

TABLEAU VI

Diagramme de poudre de Ti_2SeO_4 (400°C)

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0 1.0...	5,440	5,446	6	0 1 4...	1,9163	1,9176	7
0 1.1...	4,525	4,535	8	1 2 2...	1,8405	1,8393	15
0 0.2...	4,099	4,097	4	0 3 0...	1,8158	1,8153	21
0 1.2...	3,2747	3,2744	100	1 1 4...	1,7166	1,7165	9
1 1.0...	3,1486	3,1442	55	2 2 0...	1,5715	1,5721	5
1 1.1...	2,9378	2,9356	3	0 1 5...	1,5690	1,5695	5
0 2.0...	2,7216	2,7230	5	2 2 1...	1,5442	1,5439	3
0 2.1...	2,5858	2,5841	13	1 1 5...	1,4531	$\left\{ \begin{matrix} 1,4534 \\ 1,4521 \end{matrix} \right\}$	4
1 1.2...	2,4953	2,4945	3	1 2 4...			
0 1.3...	2,4441	2,4418	5	1 3 2...	1,4169	1,4172	5
0 2.2...	2,2684	2,2679	32	0 3 4...	1,3578	1,3587	7
1 2.0...	2,0582	2,0584	5	0 4 1...	1,3425	1,3431	3
0 0.4...	2,0517	2,0489	9	0 1 6...	1,3251	1,3249	4
1 2.1...	1,9959	1,9964	4	1 3 3...	1,3219	1,3218	4
0 2.3...	1,9270	1,9285	3	2 2 4...	1,2472	1,2472	2

TABLEAU VII

Diagramme de poudre de Ti_2CrO_4 (530°C)

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0 1.0...	5,389	5,387	6	0 2 3...	1,9042	1,9084	3
0 1.1...	4,4846	4,4848	5	0 1 4...	1,9004	1,9008	12
0 0.2...	4,0660	4,0640	3	1 2 2...	1,8171	1,8178	21
0 1.2...	3,2406	3,2422	100	0 3 0...	1,7911	1,7924	18
1 1.0...	3,1036	3,1046	50	1 1 4...	1,7001	1,7002	6
0 0.3...	2,7104	2,7094	6	1 2 3...	1,6257	1,6256	5
0 2.0...	2,6930	2,6887	5	0 0 5...	1,6257	1,6256	5
0 2.1...	2,5530	2,5527	10	0 2 4...	1,6210	1,6211	8
1 1.2...	2,4700	2,4671	2	2 2 0...	1,5522	1,5523	10
0 1.3...	2,4199	2,4196	4	2 2 1...	1,5244	1,5241	3
0 2.2...	2,2435	2,2424	35	2 2 2...	1,4495	1,4501	4
1 1.3...	2,0394	2,0413	7	1 3 2...	1,4003	1,4001	6
1 2.0...	2,0325	2,0324	15	0 4 1...	1,3261	1,3263	2
0 0.4...		2,0320		1 3 3...	1,3060	1,3065	4
1 2.1...	1,9737	1,9717	4	0 4 2...	1,2763	1,2763	3

TABLEAU VIII

Diagramme de poudre de Ti_2MoO_4 (50°C)

$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0 1.1...	4,511	4,501	6	1 1 4...	1,6989	1,6979	5
0 0.2...	4,040	4,042	2	0 2 4...	1,6205	1,6202	12
0 1.2...	3,238	3,240	100	0 0 5...	1,6158	1,6171	6
1 1.0...	3,133	3,128	82	2 2 0...	1,5664	1,5644	11
1 1.1...	2,923	2,918	2	0 1 5...	1,5664	1,5644	11
0 0.3...	2,691	2,695	5	0 3 3...	1,4990	1,5005	2
0 2.1...	2,572	2,569	8	1 2 4...	1,4391	1,4397	18
1 1.2...	2,473	2,474	2	1 3 2...	1,4089	1,4088	12
0 1.3...	2,410	2,413	5	0 3 4...	1,3476	{ 1,3469 } { 1,3476 }	4
0 2.2...	2,2488	2,2500	50	0 0 6...			
1 2.0...	2,0473	2,0482	5	0 4 2...	1,2843	1,2845	3
0 0.4...	2,0222	2,0214	7	1 1 6...	1,2378	{ 1,2376 } { 1,2371 }	10
1 2.1...	1,9836	1,9855	3	2 2 4...			
0 1.4...	1,8923	1,8938	35	1 3 4...	1,2066	{ 1,2061 } { 1,2066 }	5
1 2.2...	1,8274	1,8271	35	0 2 6...			
0 3.0...	1,8064	1,8064	21				

La nature cristalline des formes de Ti_2MoO_4 , stables au-dessus de 400°C et 503°C, n'a pu être obtenue car la transformation de 400°C n'est pas paramorphique, ce qui conduisait à la destruction des échantillons lors de la transformation.

IV. Étude spectroscopique

Nous nous sommes proposé de déterminer les longueurs d'onde caractéristiques des vibrations des anions SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , des sélénate, chromate et molybdate de thallium (I) et d'obtenir ainsi des renseignements sur la symétrie de ces anions dans les formes orthorhombique et hexagonale. Nous avons donc obtenu les spectres infrarouges et Raman, encore inconnus, de ces produits. La figure 2 reproduit les spectres du molybdate à titre d'exemple.

Les spectres infrarouges ont été réalisés à 20 et 60°C pour Ti_2MoO_4 sur les appareils suivants : Perkin-Elmer 521 et Beckman IR 12 entre 4 000 et 250 cm^{-1} .

Les matrices utilisées sont :

- des plaquettes de KBr contenant le produit;
- une suspension dans de l'huile de paraffine entre deux lames de CsBr;
- des lamelles de polyéthylène contenant le produit.

Les spectres Raman ont été réalisés à 20°C et à 77° K, ainsi qu'à 60°C pour Ti_2MoO_4 sur un spectromètre Raman-Laser PH 1 de la C. O. D. E. R. G.

Les spectres infrarouges réalisés à 20°C lorsque la structure est orthorhombique indiquent l'existence de sept bandes dont les valeurs des nombres d'onde sont rassemblées dans le tableau IX. Le spectre

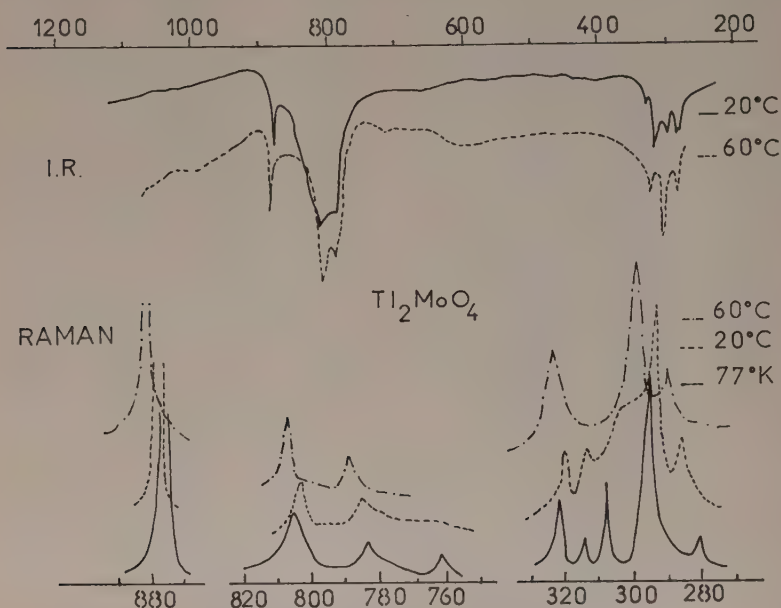


Fig. 2. — Spectres infrarouges et Raman de Ti_2MoO_4 ,

infrarouge réalisé à 60°C avec Ti_2MoO_4 , lorsque la structure est hexagonale, indique la présence de six bandes seulement.

Les spectres Raman, mieux résolus surtout à 77 K, montrent qu'il existe neuf bandes caractéristiques des vibrations de valence et de déformation des anions SeO_4^- , CrO_4^- , MoO_4^- . Le spectre Raman à 60°C de Ti_2MoO_4 montre encore qu'il n'existe que six bandes.

Si on considère le tableau de corrélation des groupes T_d , C_{3v} , C_s , on obtient

$$\begin{aligned} A1 &\rightarrow A1 \rightarrow A', \\ E &\rightarrow E \rightarrow A' + A'', \\ F2 &\rightarrow A1 + E \rightarrow 2A' + A''. \end{aligned}$$

On constate donc que la levée de dégénérescence conduit à six et neuf vibrations fondamentales, actives tant en infrarouge qu'en Raman

TABLEAU IX

Résultats infrarouges et Raman (cm⁻¹)

Spectres infrarouges :

Tl_2SeO_4	Tl_2CrO_4	Tl_2MoO_4 (20°C)	Tl_2MoO_4 (60°C)
855	860	878	885
832	845	804	805
810	820	785	785
407,5	370	330	320
390	361	318	300
320	330	300	285
310	324	282	—

Spectres Raman :

Tl_2SeO_4		Tl_2CrO_4		Tl_2MoO_4		Tl_2MoO_4
77 K	20°C	77 K	20°C	77 K	20°C	69°C
855	847	860	855	878	878	882
837	833	848,5	850	805,6	805	808
829	824,5	834	837	783,6	785	789
815	809	819	817	762	—	—
408	404	375	371	322	334	325
394	392	370	364	314	320	300
385,5	384	363	326	308	305	290
321	318,5	332	—	281,2	295,5	—
312	309,5	325,2	—	297	285,5	—

selon les représentations irréductibles :

$$C_{3v} : \Gamma = 3 A_1 + 3 E,$$

$$C_s : \Gamma = 6 A' + 3 A''.$$

On retrouve donc des résultats conformes à ceux obtenus par diffraction X; en effet, la similitude des diagrammes de diffraction X des sulfates de thallium et de potassium avec ceux de Tl_2SeO_4 , Tl_2CrO_4 , Tl_2MoO_4 nous conduit à admettre que, dans la symétrie orthorhombique, la symétrie des anions SeO_4^- , CrO_4^- , MoO_4^- est la même que celle de SO_4^- soit C_s . Par contre, dans le cas de Tl_2MoO_4 à 60°C, lorsque la structure est hexagonale, l'anion MoO_4^- doit avoir la symétrie C_{3v} comme le possède SO_4^- dans KNaSO_4 et $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_3)_2$ [20].

Conclusion

Cette étude nous a permis de préciser les propriétés thermiques et structurales des séléniate, chromate et molybdate de thallium (I) : Ti_2SeO_4 , Ti_2CrO_4 , Ti_2MoO_4 .

Le séléniate de thallium (I) Ti_2SeO_4 est stable jusqu'à 570°C. Il commence alors à se décomposer, fond à 627°C et se décompose brutalement à 635°C pour donner Ti_2O_3 et SeO_2 , puis Ti_2O et O_2 . Avant son début de décomposition, ce sel de thallium connaît trois transformations : deux transitions du second ordre à 155 et 250°C et une transition à 388°C d'énergie assez importante.

Le chromate de thallium (I) Ti_2CrO_4 ne commence à se décomposer qu'à partir de 740°C. Auparavant, son comportement thermique est marqué par trois phénomènes : le premier, à 325°C, qui n'apparaît nettement que lorsqu'il a été chauffé entre 650 et 700°C pendant quelques heures, ne se traduit par aucune modification cristallographique et doit ainsi être classé dans les transitions du second ordre. Le second phénomène, réversible, endothermique lorsque Ti_2CrO_4 est soumis à une température croissante, a lieu à 509°C et correspond à une transformation polymorphique. La fusion se produit à 629°C.

Le molybdate de thallium (I) Ti_2MoO_4 est stable jusqu'à 650°C. Il fond à 612°C après avoir connu trois transformations du premier ordre : 38°C (transformation polymorphique), à 400°C (transformation non paramorphique) et à 503°C.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques de ces phénomènes ont été déterminées.

L'analyse radiocristallographique des formes stables à 20°C montre qu'elles appartiennent au système orthorhombique (D_{2h}^{16}) et qu'au cours de la transformation à 388°C (Ti_2SeO_4), à 509°C (Ti_2CrO_4) et 38°C (Ti_2MoO_4), le système devient hexagonal (D_{3d}^3).

Les spectres infrarouges et Raman ont été obtenus et montrent que les anions SeO_4^- , CrO_4^- et MoO_4^- possèdent la symétrie C_s dans la structure orthorhombique et que MoO_4^- possède la symétrie C_{3v} dans la structure hexagonale.

Ces sels de thallium (I) sont donc isotypes entre eux et avec le sulfate de thallium et les sels correspondants des métaux alcalins qui ont un rayon ionique voisin de celui du thallium (I).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 188-194.
- [2] M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1069-1072.
- [3] M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 105-112.

- [4] A. E. H. TUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, t. 79 A, 1907, p. 351; *Ibid.*, t. 83 A, 1910 p. 211; *Ibid.*, t. 118 A, 1928, p. 393; *Ibid.*, *J. Chem. Soc.*, t. 87, 1905, p. 1123; *Ibid.*, t. 89, 1906, p. 1059.
- [5] F. KUHLMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 1, 1864, p. 330.
- [6] P. S. CETTINGER, *On the combinations of thallium*, Berlin, 1864, p. 29.
- [7] R. T. GLAUSER, *Z. anorg. allgem., Chem.*, t. 66, 1910, p. 437.
- [8] J. W. RETGERS, *Z. Phys. Chem.*, t. 8, 1891, p. 6.
- [9] P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C^{ie}, t. 6, 1961, p. 976.
- [10] G. GATTOW, *Naturwissenschaften*, t. 47, 1960, p. 442.
- [11] N. I. BASHILOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, t. 9, 1964, p. 106-118; *Ibid.*, t. 9, 1964, p. 1853-1862.
- [12] M. ABBAD et L. RIVOIR, *Anales Real. Soc. Espan.*, t. 43, 1947, p. 831.
- [13] R. S. SAXENA et L. MITTAL, *Indian J. Chem.*, t. 2, 1964, p. 30.
- [14] F. HALLA, H. TOMPA et L. ZIMMERMAN, *Z. Krist.*, t. 86, 1933, p. 305.
- [15] C. C. DUNCAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 51, 1929, p. 2705.
- [16] A. LAMY, *Ann. Chim. Phys.*, t. 67, 1863, p. 392.
- [17] O. RABE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 55, 1907, p. 146.
- [18] M. RASSA, *Ann. Chim.*, t. 8, 1953, p. 762.
- [19] P. PASCAL et G. DUPONT, *Techniques de l'ingénieur, Constantes physicochimiques*, 1^{re} éd., Paris, 1955, pK 600, 1-2.
- [20] M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 64, 1942, p. 747.

(Manuscrit reçu le 23 août 1971.)

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

179123-72

Dépôt légal, Imprimeur, 1972, n° 1997

Imprimé en France